

引用格式:汤立国,庄铭煌,李惠.超声谐振谱技术在压电材料性能表征中的应用[J].陕西师范大学学报(自然科学版),2019,47(6):44-50. [TANG L G, ZHUANG M H, LI H. Application of resonant ultrasound spectroscopy in the characterization of piezoelectric materials[J]. Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition), 2019, 47(6): 44-50.] DOI: 10.15983/j.cnki.jsnu.2019.06.267

超声谐振谱技术在压电材料性能表征中的应用

汤立国*, 庄铭煌, 李惠

(厦门大学 应用海洋物理与工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 为保证压电材料定征结果的自洽性,基于单块样品采用超声谐振谱(RUS)技术实现了压电材料全矩阵材料系数的定征。本文阐明了利用 RUS 技术定征压电材料全矩阵材料系数的原理并给出了具体实施步骤,分析了该技术的优点与局限性;进一步以 Mn 掺杂铌钽酸铅-铌镁酸铅-钛酸铅(23PIN-48PMN-29PT)样品为例,利用 RUS 技术对压电单晶均匀性进行无损评价。结果表明,RUS 技术可以有效评估弛豫铁电单晶的均匀性。

关键词: 超声谐振谱;压电材料;弛豫铁电单晶;全矩阵材料系数;无损评估

中图分类号: O426.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-4291(2019)06-0044-07

Application of resonant ultrasound spectroscopy in the characterization of piezoelectric materials

TANG Liguang*, ZHUANG Minghuang, LI Hui

(Department of Applied Marine Physics & Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: To guarantee the self-consistency of the result, only one sample should be used in the characterization procedure. Resonant ultrasound spectroscopy (RUS) is one of the methods which can characterize all material constants only using one sample. In this paper, the principle and the implementation procedure of RUS in the characterization of piezoelectric materials are described. Its advantages and shortcomings are analyzed. In addition, the principle and the implementation procedure of the RUS technique used in the nondestructive evaluation of the homogeneity of relaxor-based single crystals are described by taking the evaluation of a Mn doped 23PIN-48PMN-29PT single crystal sample as an example. The results show that the homogeneity can be effectively evaluated by RUS.

Keywords: resonant ultrasound spectroscopy(RUS); piezoelectric materials; relaxor-based single crystals; full matrix constants; nondestructive evaluation

PACS: 43.35.+d

压电材料广泛应用于超声及水声工程中,而声学工程的实际需求又不断促进压电材料的发展。近 20

多年来,弛豫铁电单晶,如铌镁酸铅-钛酸铅(PMN-PT)、铌钽酸铅-钛酸铅(PZN-PT)及铌钽酸铅-铌镁酸

收稿日期:2019-09-30

基金项目:国家自然科学基金(1174270)

*通信作者:汤立国,男,教授,博士生导师,主要研究方向为压电材料性能表征。E-mail: liguotang@xmu.edu.cn

铅-钛酸铅 (PIN-PMN-PT) 等, 由于在准同型相界 (MPB) 附近具有超高压电性能而倍受重视^[1-4], 相关研究发展迅猛, 其压电应变系数 d_{33} 可达到 $1\ 500 \sim 2\ 800$ pC/N, 机电耦合系数 k_{33} 可达 0.9 左右。在高端医疗超声领域, 弛豫铁电单晶已经逐步替代传统的压电陶瓷。压电材料制备完成之后, 首先必须对其进行性能表征, 方可用于声学器件的设计。

目前, 定征压电材料全矩阵材料系数最为普遍的方法是 IEEE 压电标准建议的超声脉冲-回波技术和电谐振技术^[5], 此二技术往往被结合使用。美国宾州州立大学曹文武与合作人员采用上述技术对多种不同组分比的 PZN-PT、PMN-PT 及 PIN-PMN-PT 弛豫铁电单晶全矩阵材料系数成功进行了定征^[1]。Jin 等^[6]利用电谐振技术对 $[111]_c$ 向极化单畴态 PZN-(6-7)%PT 单晶的全矩阵材料系数进行了定征。Zhang 和 Lim^[7]利用电谐振技术对 $[011]_c$ 向切割极化 PZN-(4.5-7)%PT 单晶的全矩阵材料系数进行了定征。采用超声脉冲-回波技术和电谐振技术定征压电材料全矩阵材料系数必须采用多块尺寸差异显著的样品, 例如: 定征 $[011]_c$ 向切割极化的 PZN-PT、PMN-PT 及 PIN-PMN-PT 单晶需要 7 块样品, 有的样品呈细棒状, 有的样品呈薄片状, 从每个样品获取部分材料系数, 之后将从不同样品获取的材料系数综合到一起作为该材料的全矩阵材料系数。此二技术最大缺点是定征结果很可能不自洽; 造成不自洽的原因之一是尺寸差异显著的样品其极化状态往往也存在差异, 即其材料系数并不一致, 并且随着温度的升高, 该差异将愈加显著。Shanthi 等^[8]利用电谐振技术对 $[011]_c$ 向切割极化的 PMN-(28-32)%PT 单晶的全矩阵材料系数进行了定征。虽然其定征步骤无误, 但是 Topolov^[9]指出该文定征结果有误, 导致定征结果有误的原因正是电谐振技术的内在缺陷。为了保证定征结果自洽, 最理想的定征技术是定征过程仅采用单块样品, 或者使用尽可能少且尺寸差异不显著的样品。

理论上, 仅采用单块样品即可对压电材料全矩阵材料系数进行定征的技术包括超声谐振谱 (resonant ultrasound spectroscopy, RUS) 技术及电谐振谱技术。利用电谐振谱技术定征压电材料全矩阵材料系数计算量非常庞大, 实施效率很低, 因为在反演过程中需不断计算 Jacobi 矩阵, 为了获得精度足够高的 Jacobi 矩阵, 利用有限元法计算电谐振谱时, 频率步长必需足够精细。RUS 技术是已被证实可行的仅利用单块样品即可实现某些压电材料全矩阵材料系数定征的技术。RUS 技术最初由 Frazer 与

LeGraw^[10]引入材料学领域进行固体弹性常数的反演。该技术曾被成功应用于月球岩石样品材料系数的精确反演。Ohno^[11]最先将 RUS 技术引入压电体材料参数的反演, 但是其在反演过程中, 设定了压电系数的值, 仅对弹性系数进行了反演。Ogi 与 Tarumi 等^[12-13]利用 RUS 技术对铌酸锂 (LiNbO_3) 与硅酸镓镧 ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) 等机械品质因子 Q_M 非常高的压电材料弹性及压电材料常数进行了反演。汤立国与曹文武合作利用 RUS 技术首次获得了自洽的 PZT-4 压电陶瓷^[14], 以及锰掺杂 $[001]_c$ 方向极化 24PIN-46PMN-30PT 单晶^[15]随温度变化的全矩阵材料参数。

与传统的压电陶瓷相比, 弛豫铁电单晶组分更为复杂, 如第一代的弛豫铁电单晶以二元系的 PMN-PT 和 PZN-PT 为代表; 第二代的弛豫铁电单晶以三元系的 PIN-PMN-PT 为代表; 为了提高机械品质因数 (Q_M), 又发展出第三代的锰掺杂 PIN-PMN-PT 单晶^[2]。目前, 较为普遍采用的弛豫铁电单晶生长技术包括传统的固熔剂法、传统及经过改进的布拉奇曼法、顶部籽晶助熔剂法和固态晶体生长法。生长尺寸较大的弛豫铁电单晶, 无论采用何种晶体生长技术, 迄今仍未完全解决的问题之一是晶体生长均匀性问题^[16-18], 造成该的问题原因之一正是其组分复杂。组分越复杂, 晶体生长均匀性越难控制。然而, 在实际声学工程应用中往往要求所采用压电材料具有高均匀性, 如高端超声医疗设备中配备的超声探头或高灵敏度水听器阵列。因此, 对弛豫铁电单晶均匀性进行无损检测非常必要。Kumar 等^[19]提出一种多探头检测技术评估大尺寸样品的均匀性, 然而需将大尺寸样品切割成若干薄片。严格来讲, 该技术并非是无损检测技术。Movchikova 等^[20]采用热波技术定征 PMN-PT 单晶的压电系数 d_{33} 沿极化方向的分布特性, 在此基础上, 对样品沿着极化方向的均匀性进行无损评估。目前, 压电材料均匀性无损评估技术仍然十分匮乏, 发展出高效低成本的无损评估技术十分迫切。RUS 技术的另一重要应用正是对弛豫铁电单晶均匀性进行无损检测。本文首先阐述了 RUS 技术定征压电材料系数的原理并给出了具体的实施步骤, 进一步利用此技术对压电单晶的均匀性进行了无损检测。

1 RUS 技术定征弹性及压电系数

RUS 技术定征压电体弹性和压电系数原理如

下: 对于一个边界条件已知的长方体压电样品, 其谐振频率决定于该样品的几何尺寸、密度、弹性、压电及介电系数, 其中, 几何尺寸可采用千分尺直接测量, 密度可通过测量出的体积和质量计算可得, 自由与夹持介电系数可分别由阻抗分析仪测量出的样品低频及高频电容计算可得; 反之, 测量出样品的若干谐振频率, 即可对未知的弹性及压电系数进行反演, 故从单块压电样品即可定征出全矩阵材料系数。压电样品谐振频率对介电系数变化不敏感, 故无法利用 RUS 技术对其进行反演。根据 RUS 实施原理, 可将 RUS 技术分为正问题与逆问题两大部分。

RUS 正问题是根据样品几何及材料系数计算样品谐振频率。压电体的 Lagrangian 量^[11]可表示为

$$L = \frac{1}{2} \iiint [S_{ij} c_{ijkl}^E S_{kl} - \varphi_m \epsilon_{mn}^S \varphi_n + 2\varphi_m e_{mkl} S_{kl} - \rho \omega^2 u_i u_i] dV. \quad (1)$$

其中: S_{ij} 为应变张量分量, c_{ijkl}^E 为弹性刚度系数张量分量, φ 为电势, ϵ_{mn}^S 为介电系数张量分量, e_{mkl} 为压电系数张量分量, ρ 为密度, ω 为角频率, u_i 为位移分量。对位移和电势进行正交展开, 可得

$$u_i = \sum_{p=1}^N a_p^{(i)} v_p, \quad (2)$$

$$\varphi = \sum_{r=1}^M b_r \Psi_r. \quad (3)$$

其中, v_p 和 Ψ_r 是正交基函数, $a_p^{(i)}$ 与 b_r 为正交展开系数。正交基函数的选择不唯一, 经常采用的基函数包括多项式、三角函数及勒让德函数。将 Lagrangian 量 L 对正交展开系数 $a_p^{(i)}$ 与 b_r 分别求导, 并令其为零, 可得

$$\frac{\partial L}{\partial a_p^{(i)}} = 0, p = 1, 2, \dots, N, \quad (4)$$

$$\frac{\partial L}{\partial b_r} = 0, r = 1, 2, \dots, M. \quad (5)$$

由式(1)~(5)可导出本征振动方程

$$(\mathbf{\Gamma} + \mathbf{\Omega} \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{\Omega}^T) \mathbf{A} = \rho \omega^2 \mathbf{A}, \quad (6)$$

其中, \mathbf{A} 为位移正交展开式系数, 即

$$\mathbf{A} = (a_1^{(1)}, a_2^{(1)}, \dots, a_N^{(1)}, a_1^{(2)}, a_2^{(2)}, \dots, a_N^{(2)}, a_1^{(3)}, a_2^{(3)}, \dots, a_N^{(3)}). \quad (7)$$

$\mathbf{\Gamma}$, $\mathbf{\Omega}$ 和 $\mathbf{\Lambda}$ 分别为 $3N \times 3N$ 的力学矩阵, $3N \times M$ 的力-电耦合矩阵及 $M \times M$ 的电学矩阵。对式(6)进行求解, 即可得到压电样品的若干谐振频率, 求解时可采用通用线性代数包 LAPACK。RUS 实施过程中, 长方体压电样品每条边长度约为几毫米, 如果采

用国际标准单位制(m, kg, s, A 和 V), 则计算过程中某些矩阵元素的值非常大, 可达 10^{16} , 可能导致大的舍入误差(rounding error); 为避免该问题, 计算时更宜使用 MPA 单位制系统(mm, t, s, mA 和 V)。

RUS 逆问题是根据测量得到的若干谐振频率, 采用非线性最小二乘法反演样品的弹性与压电系数, 反演过程中, 需不断调用正问题计算程序。构造函数 F 如下:

$$F = \frac{1}{2} \sum_i^N w_i (f_c^{(i)} - f_m^{(i)})^2. \quad (8)$$

其中, $f_m^{(i)}$ 为第 i 个实际测量得到的谐振频率, $f_c^{(i)}$ 为计算得到的第 i 个谐振频率, w_i 为权重因子。非线性最小二乘法即是求解式(8)中 F 的局域最小值问题。较为普遍采用的算法是 Levenberg-Marquardt (LM) 算法, 在该算法中, 迭代步长利用下式计算

$$(\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \mu \mathbf{I}) \mathbf{h}_{LM} = -\mathbf{J}^T \mathbf{f}. \quad (9)$$

其中: \mathbf{f} 为实测谐振频率和计算谐振频率之差构成的矩阵, \mathbf{h}_{LM} 为步长, \mathbf{J} 为雅克比矩阵, \mathbf{I} 为单位矩阵, μ 为阻尼因子。

图 1 是 RUS 测试系统示意图。计算机控制锁相放大器 (Stanford SR865A) 产生一扫描信号, 该信号经过功率放大器 (NF HSA4011) 放大后, 成为激发换能器的输入信号, 激发换能器激励样品产生振动, 振动信号被接收换能器接收后输入到锁相放大器, 经过处理, 即可得到样品的超声谐振谱。为保证测量结果的精度, 激发与接收换能器的中心工作频率需远离拟测试的带宽, 以避免样品与测试系统发

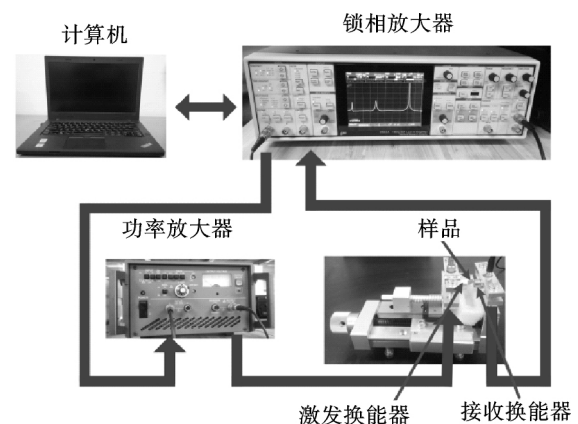


图 1 RUS 测试系统示意图

Fig. 1 RUS setup

生谐振。由于样品振动的激发信号已知, 故非常适宜采用锁相放大进行微弱信号的提取。锁相放大器可从干扰极大的环境中分离出特定载波频率。图 2 是测量得到的 PZT-8 样品典型超声谐振谱图, 其中每个峰

即对应一个谐振模式。该样品尺寸为 $4.573 \text{ mm} \times 5.257 \text{ mm} \times 4.696 \text{ mm}$ ，密度为 $7\,671 \text{ kg/m}^3$ ，相对夹持介电常数 ϵ_{11}^S 与 ϵ_{33}^S 分别为 760 和 551。从图 2 中识别出足够多的谐振频率，即可对样品弹性及压电系数进行反演，根据从图 2 识别出的谐振频率反演得到的弹性及压电系数如表 1 所示^[21]。

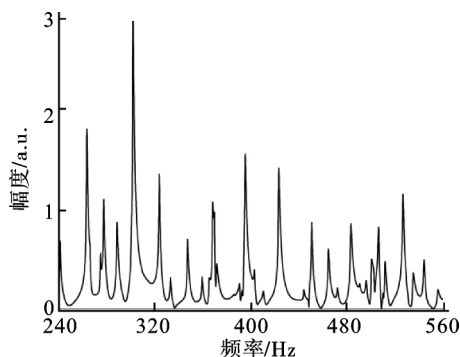


图 2 PZT-8 超声谐振谱图

Fig. 2 Resonant ultrasound spectrum of a PZT-8 sample

表 1 c_{ij}^E (10^{10} N/m^2) 与 e_{ij} (C/m^2) 反演结果

Tab. 1 Inversion results of c_{ij}^E (10^{10} N/m^2) and e_{ij} (C/m^2)

c_{11}^E	c_{12}^E	c_{13}^E	c_{33}^E	c_{44}^E	e_{15}	e_{31}	e_{33}
14.9	7.74	8.02	13.0	2.70	12.3	-4.34	14.1

RUS 技术实施过程中，谐振频率数目至少需达到待反演变量的 5 倍；为了保证反演结果的可靠性和精确度，谐振频率数目甚至需达到待反变量数目的 8 倍以上。然而，在进行超声谐振谱测量时，谐振频率的遗漏与重叠几乎不可避免，造成此现象的原因在于，谐振谱中各谐振峰呈现出高斯脉冲的形状。机械品质因素 (Q_M) 越低，峰越平缓，常见压电材料的 Q_M 往往低于 1 000，因此当相邻谐振频率之差非常小时（如小于 1 kHz），该两模式有可能在谐振谱中重合而无法分辨。经验表明，频率越高处，谐振模式越密集，发生模式重叠概率越高，模式识别难度越大。

此外，进行超声谐振谱测量时，往往采用激发与接收超声换能器夹住样品两个对角顶点的方式夹持样品，因此仅能对样品顶点处的振动进行测量；而样品顶点有可能是某些振动模式的波节，因此此类模式将无法被测量，从而导致谐振谱中此类模式的遗漏。导致模式遗漏的另一原因是在某些夹持状态下，样品某些模式振动信号非常弱。RUS 技术实施过程中，容许谐振模式的遗漏，但是必须明确哪些模式被遗漏。基于此，模式识别成为 RUS 实施过程中难度最大的一个步骤。为了提高识别准确度，一般需改变样品夹持状态，进行多次超声谐振谱测量并进行结

果比对。此外，RUS 技术仅能对高 Q_M 值样品的材料系数进行反演，一般需高于 300，若样品 Q_M 值较低，则超声谐振谱中的谐振峰不够尖锐，相邻模式重叠严重，几乎无法识别。由此可知，PZT-4，PZT-8， $[011]_c$ 和 $[111]_c$ 切割极化的未掺杂 PZN-PT，PMN-PT 及 PIN-PMN-PT 弛豫铁电单晶， $[001]_c$ 、 $[011]_c$ 及 $[111]_c$ 切割极化的锰掺杂 PZN-PT，PMN-PT，PIN-PMN-PT 弛豫铁电单晶的弹性和压电系数可以采用 RUS 技术进行定征；而 PZT-5， $[001]_c$ 切割极化的未掺杂 PZN-PT，PMN-PT 及 PIN-PMN-PT 弛豫铁电单晶的弹性及压电系数无法利用 RUS 技术进行定征。

理论上，单畴态 $[111]_c$ 切割极化的未掺杂 PZN-PT、PMN-PT 及 PIN-PMN-PT 弛豫铁电单晶的 c_4 和 c_{44}^E 可以利用超声脉冲-回波法进行测量，但是大量试验结果表明，在进行这两个参数测量时，回波信号信噪比低，难以对回波信号作精确定位，从而导致测量结果误差较大，甚至无法测量^[21]。图 3 是 $[111]_c$ 向切割极化的 PMN-28PT 样品与 c_{44}^E 对应的超声脉冲-回波测量结果，从该图根本无法识别回波信号。然而， $[111]_c$ 向切割极化的 PMN-28PT 单晶具有较高的 Q_M ，可达 1 000 左右，因此非常适宜采用 RUS 技术对其弹性及压电系数进行定征。表 2 是利用 RUS 技术定征出的 PMN-28PT 单晶的弹性及压电系数^[22]。

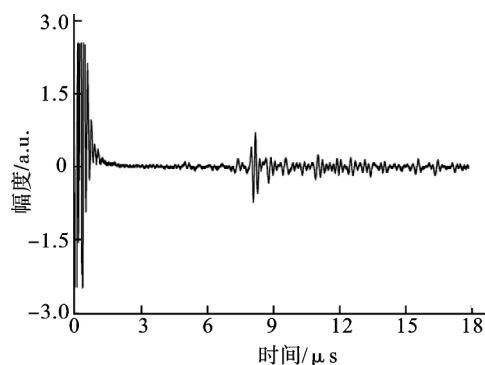


图 3 与 c_{44}^E 对应的超声脉冲-回波结果

Fig. 3 Ultrasonic pulse-echo result corresponding to c_{44}^E

表 2 $[111]_c$ 向切割极化的 PMN-28PT 单晶的 c_{ij}^E (10^{10} N/m^2) 与 e_{ij} (C/m^2) 反演结果

Tab. 2 Inversion results of c_{ij}^E (10^{10} N/m^2) and e_{ij} (C/m^2) of $[111]_c$ poled PMN-28PT single crystal

c_{11}^E	c_{12}^E	c_{13}^E	c_{14}^E	c_{33}^E
19.76	7.23	5.36	-2.56	17.78
c_{44}^E	e_{15}	e_{22}	e_{31}	e_{33}
1.67	20.27	-5.64	-0.234	13.22

与电谐振技术和超声脉冲-回波技术相比, RUS 技术的另一重要优点在于可实现随温度变化自洽材料系数的定征。假设温度 T_0 下超声谐振谱中各模式已被成功识别, 若 ΔT 的值较小(如 5°C 左右), 则以温度 T_0 下超声谐振谱模式识别结果为参考, 易对温度 $T_0 + \Delta T$ 下测得的谐振谱中各模式进行识别; 进一步, 可对温度 $T_0 + \Delta T$ 下样品的若干弹性及压电系数进行反演。依此类推, 即可实现随温度变化压电样品自洽弹性及压电系数的定征。

2 RUS 技术检测压电材料均匀性

迄今为止, 弛豫铁电单晶生长均匀性问题尚未彻底解决, 原因之一在于其组分较为复杂。一般而言, 组分越复杂, 生长出晶体越容易出现不均匀问题。掺杂的三元系 PIN-PMN-PT 单晶正是组分复杂, 生长过程中易出现不均匀性问题的晶体之一。对制备完成的弛豫铁电单晶均匀性进行无损评估非常必要。然而, 相关技术非常匮乏。发展出压电材料均匀性的高效低成本无损评估技术非常迫切。RUS 技术正是可满足该需求的有潜力的技术之一。

压电材料均匀性 RUS 评估技术原理如下: 压电样品的谐振频率不仅决定于其几何及材料系数, 还与其边界条件有关, 其未镀电极的面满足自由边界条件, 镀电极的面满足等电位边界条件。对于具有 6、4 及 2 mm 点群对称性的长方体压电样品, 利用坐标变换技术, 可证明若样品沿着某组平行面垂直方向是完全均匀的, 则对该组平行面分别镀上电极后测得的相同阶数的谐振频率应完全一致; 偏差越大, 说明样品沿着该组平行面垂直的方向均匀性越差。

图 4 为 Mn 掺杂 23PIN-48PMN-29PT 样品示意图, 其中阴影部分表示镀了电极, z 方向为极化方向, 样品尺寸为 $4.963\text{ mm} \times 4.835\text{ mm} \times 4.667\text{ mm}$, 密度为 $8\,143\text{ kg/m}^3$ 。利用图 1 所示 RUS 测试系统可对图 4a 与 4b 所示样品分别进行超声谐振谱测量, 并进行谐振模式识别。为了保证测试结果的可靠性, 对于图 4a 与 4b 两种不同镀电极状态下的样品分别进行了多次超声谐振谱测量, 并进行模式识别和比较。图 5 为部分模式识别结果, 幅度为 1 和 2 的点分别对应图 4a 和 4b 所示边界下测得的谐振模式(为便于观察, 同阶模式利用虚线连接, 该线倾斜度越大, 表明对应模式偏差越大)。图 5 中部分模式偏差较大(如第 17, 19, 22, 30 阶模式), 说明该样品沿着极化方向均匀性较差。同理, 利用 RUS 技术可

对样品沿 x 与 y 方向均匀性进行检测。实验过程中, 采用科晶 VTC-16-D 溅射仪进行金电极溅射, 溅射厚度约 17 nm , 易计算出金电极质量小于 10^{-5} g , 因此溅射电极质量对样品振动影响可忽略不计。此外, 在实验过程中, 需重复进行电极的溅射与擦除。擦除电极可采用化学和物理两种完全不同的方法。本文采用科晶 Unipol-802 研磨抛光机对电极进行研磨去除, 同时采用精确磨抛控制器 GPC-50A(精度 0.001 mm) 控制研磨精度。经验表明, 一般将样品表面研磨掉 0.004 mm 左右, 即可将电极彻底擦除。样品被磨去部分质量占样品总质量的比例小于 0.1% , 因此因研磨造成的质量损失对谐振频率的影响亦可忽略。

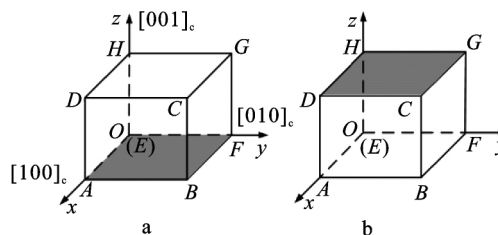


图 4 下底面(a)与上底面(b)分别镀电极的 Mn 掺杂 PIN-PMN-PT 样品示意图

Fig. 4 Rectangular parallelepiped Mn-doped 23PIN-48PMN-29PT sample, whose bottom surface (a) and top surface (b) were attached to an electrode where z direction was the polarization direction.

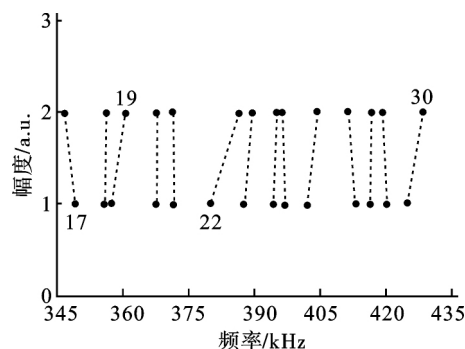


图 5 PZT-8 样品幅度归一化之后的谐振模式
Fig. 5 Resonance modes of the PZT-8 sample with normalized amplitudes

为验证 RUS 无损评估结果, 图 4 所示样品被沿着 x 方向与 z 方向中间处切割成 4 块样品, 如图 6 所示。利用超声脉冲-回波法可对 4 块样品的部分弹性系数进行测量, 利用阻抗分析仪可测量样品的介电系数, 利用 d_{33} 测量仪可测出样品的 d_{33} 。表 3 为测量得到的该 4 块样品的 c_{66}^E , ϵ_{22}^T , ϵ_{22}^S 以及 d_{33} 。由表 3 可知, 样品 1 与 2 的 c_{66}^E 的相对误差达到了 7% , 样品 3

与 4 的 ϵ_{22}^T 的相对误差达到了 18%; 样品 1 与 2 的 ϵ_{22}^T 相对误差达到了 13%, 样品 3 与 4 的 ϵ_{22}^T 相对误差约 12%; 样品 1 与 $2d_{33}$ 相对误差达到了 7%。表 3 结果证明了原 Mn 掺杂 23PIN-48PMN-29PT 样品确实沿着极化方向具有较差的均匀性。比较样品 1 与 4 各系数的差异, 或者样品 2 与 3 各系数的差异, 同样可发现原 Mn 掺杂 23PIN-48PMN-29PT 样品沿着 x 方向均匀性较差。上述结果证明了利用 RUS 技术检测压电材料均匀性的可靠性。

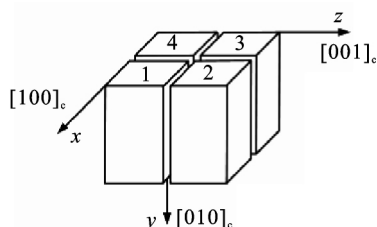


图 6 长方体样品被切割成 4 块小样品

Fig. 6 Rectangular parallelepiped sample was cut into four smaller samples

表 3 切割所得 4 块样品的 c_{66}^E , ϵ_{22}^T , ϵ_{22}^S 以及 d_{33} 测量结果

Tab. 3 Measured elastic constants c_{66}^E , dielectric constants ϵ_{22}^T and ϵ_{22}^S , and d_{33} values for the four [001]c poled Mn-doped 23PIN-48PMN-29PT samples

样品	1	2	3	4
$c_{66}^E / (10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2})$	1.15	1.07	1.21	1.01
$\epsilon_{22}^T / (10^{-9} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1})$	12.09	10.58	12.98	11.53
$\epsilon_{22}^S / (10^{-9} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1})$	9.16	8.47	8.31	8.60
$d_{33} / (10^{-12} \text{ C} \cdot \text{N}^{-1})$	864	929	940	905

3 结论

本文研究了 RUS 技术在定征压电材料全矩阵材料参数及对压电材料均匀性进行无损评估中的应用。利用该技术定征压电材料全矩阵材料系数的最大优点在于定征过程仅需要单块样品, 从而可保证定征结果的自洽; 此外, 利用该技术可定征出随温度变化的自洽材料系数。该技术实施难点在于超声谐振中谐振模式的识别, 因为在超声谐振谱测量过程中模式重叠与遗漏现象难以避免。该技术不足之处在于其只能应用于高 Q_M 值 (>300) 压电材料性能的表征, 若 Q_M 值太低, 难以对超声谐振谱中各谐振模式进行准确识别。

迄今为止, 弛豫铁电单晶生长不均匀问题尚未被彻底解决。目前, 能够对弛豫铁电单晶均匀性进行无损评估的技术非常有限。针对弛豫铁电单晶均匀性问题, 发展出高效低成本的无损评估技术非常

迫切。RUS 技术检测压电材料均匀性的最大优点在于它是一种无损且低成本的检测技术, 缺点在于 RUS 技术仅是一种定性而非定量的弛豫铁电单晶均匀性评估技术。

由于压电材料不仅应用于常温及高温, 还应用于超低温等环境, 因此发展出低温 RUS 技术是其发展趋势之一。为实现此目的, 开发可在低温环境下工作的超声探头是关键。为了提高模式识别效率, 发展出超声谐振谱的多点测试技术是 RUS 技术的另一发展趋势, 如在采用超声探头测试样品顶点振动的同时, 采用激光测振技术对样品表面某点处振动进行同步测试。

参考文献:

- [1] SUN E W, CAO W W. Relaxor-based ferroelectric single crystals: growth, domain engineering, characterization and applications [J]. Progress in Materials Science, 2014, 65: 124-210.
- [2] ZHANG S J, LI F. High performance ferroelectric relaxor-PbTiO₃ single crystals: status and perspective[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(3): 031301.
- [3] 李飞, 张树君, 李振荣, 等. 弛豫铁电单晶的研究进展—压电效应的起源研究[J]. 物理学进展, 2012, 32(4): 178-198.
- [4] ZHANG S J, LI F, JIANG X N, et al. Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers: a review [J]. Progress in Materials Science, 2015, 68: 1-66.
- [5] ANSI/IEEE. IEEE standard on piezoelectricity[M]. New York: IEEE, 1987.
- [6] JIN J, RAJAN K K, LIM L C. Properties of single domain Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (6-7)% PbTiO₃ single crystal [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2006, 45(11): 8744-8747.
- [7] ZHANG S, LIM L C. Property matrices of [011]-poled rhombohedral Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (4.5-7)% PbTiO₃ single crystals[J]. AIP Advances, 2018, 8(11): 115010.
- [8] SHANTHI M, LIM L C, RAJAN K K, et al. Complete sets of elastic, dielectric, and piezoelectric properties of flux-grown [011]-poled Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (28-32)% PbTiO₃ single crystals[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92: 142906.
- [9] TOPOLOV V Y. Comment on "Complete sets of elastic, dielectric, and piezoelectric properties of flux-grown [011]-poled Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (28-32)% PbTiO₃ single crystals" [Appl. Phys. Lett. 92, 142906 (2008)] [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96: 196101.

- [10] FRAZER D B, LECRAW R C. Novel method of measuring elastic and anelastic properties of solids[J]. Review of Scientific Instruments, 1964, 35(9): 1113-1115.
- [11] OHNO I. Rectangular parallelepiped resonance method for piezoelectric crystals and elastic constants of alpha-quartz[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1990, 17(5): 371-378.
- [12] OGI H, KAWASAKI Y, HIRAO M, et al. Cover Image acoustic spectroscopy of lithium niobate: elastic and piezoelectric coefficients[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(5): 2451-2456.
- [13] OGI H, NAKAMURA N, SATO K, et al. Elastic, anelastic, and piezoelectric coefficients of langasite: resonance ultrasound spectroscopy with laser-Doppler interferometry[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2003, 50(5): 553-560.
- [14] TANG L G, CAO W W. Temperature dependence of self-consistent full matrix material constants of lead zirconate titanate ceramics[J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(5): 052902.
- [15] TANG L G, TIAN H, ZHANG Y, et al. Temperature dependence of dielectric, elastic, and piezoelectric constants of $[001]$ c poled Mn-doped $0.24\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $0.46\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.30PbTiO_3 single crystal [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(8): 082901.
- [16] LONG X F, YE Z G. Top-seeded solution growth and characterization of rhombohedral PMN-30PT piezoelectric single crystals[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 6507-6512.
- [17] XU G S, CHEN K, YANG D F, et al. Growth and electrical properties of large size $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 crystals prepared by the vertical Bridgman technique[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90: 032901.
- [18] ZAWILSKI K T, CUSTODIO M C C, DEMATTEI R C, et al. Segregation during the vertical Bridgman growth of lead magnesium niobate-lead titanate single crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 258: 353-367.
- [19] KUMAR F J, LIM L C, LIM S P, et al. Nondestructive evaluation of large-area PZN-8%PT single crystal wafers for medical ultrasound imaging probe applications[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2003, 50: 203-209.
- [20] MOVCHIKOVA A, SUCHANECK G, MALYSHKINA O V, et al. Thermal wave study of piezoelectric coefficient distribution in PMN-PT single crystals[J]. Advances in Applied Ceramics, 2013, 109: 131-134.
- [21] LI H, MA Y P, ZHOU Z J, et al. Characterizing elastic and piezoelectric constants of piezoelectric materials from one sample using resonant ultrasound spectroscopy[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(9): 6786-6798.
- [22] CHEN C W, LIU S X, TAN X, et al. Accurate characterization of complete set constants of single domain $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.28PbTiO_3 single crystal by resonant ultrasonic spectroscopy using only one sample [J]. Journal of Applied Physics, 2019, 125: 064102.

〔责任编辑 李 博〕